

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 06240154

(43)Date of publication of application: 30.08.1994

(51)Int.CI.

C08L101/02
C08F 26/02
C08K 5/09
C08L 39/02
C08L 79/02
D06M 15/61
D21H 17/56

(21)Application number: 05290749

(71)Applicant:

NITTO BOSEKI CO LTD

(22)Date of filing: 19.11.1993

(72)Inventor:

KATO TADASHI
HASHIMOTO MITSUMASA
HAYASHI IKUO

(30)Priority

Priority number: 04346898 Priority date: 25.12.1992 Priority country: JP

(54) POLYAMINE COMPOSITION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyamine composition hardly to be colored.

CONSTITUTION: This polyamine composition comprises at least one polyamine containing one or more of a primary, a secondary and a tertiary amino groups in the molecule and at least one selected from an oxygen acid of phosphorus, a hydroxy acid and their derivatives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	11.12.1996
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	09.02.1999
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3013678
[Date of registration]	17.12.1999
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	1103920
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	11.03.1999
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240154

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/02	L S Z	7242-4 J		
C 08 F 26/02	M N L	7242-4 J		
C 08 K 5/09	K A R			
		7199-3B	D 21 H 3/ 48 D 06 M 15/ 61	1 0 1
			審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-290749

(71)出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(22)出願日 平成5年(1993)11月19日

(72)発明者 加藤 正

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕32-13

(31)優先権主張番号 特願平4-346898

(72)発明者 橋本 三昌

福島県二本松市金色416-16

(32)優先日 平4(1992)12月25日

(72)発明者 林 郁夫

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕55-10

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】 ポリアミン組成物およびその用途

(57)【要約】

【目的】 着色しにくいポリアミン組成物を提供する。

【構成】 分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基の1種またはそれ以上を含むポリアミンの少なくとも1種と、リンの酸素酸、オキシ酸およびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種とを含むことを特徴とするポリアミン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基の1種またはそれ以上を含むポリアミンの少なくとも1種と、リンの酸素酸、オキシ酸およびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種とを含むことを特徴とするポリアミン組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のポリアミン組成物を必須成分として含む製紙工程剤。

【請求項3】 濾水性上剤、紙力増強剤、サイズ剤またはその定着剤である、請求項2に記載の製紙工程剤。

【請求項4】 請求項1に記載のポリアミン組成物を必須成分として含む紙表面処理剤。

【請求項5】 請求項2～4のいずれか一項に記載の製紙工程剤または紙表面処理剤を用いて得られた紙。

【請求項6】 請求項1に記載のポリアミン組成物を必須成分として含む繊維加工剤。

【請求項7】 柔軟剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、接着性向上剤または染料固着剤である、請求項6に記載の繊維加工剤。

【請求項8】 請求項6または7に記載の繊維加工剤で処理された繊維。

【請求項9】 請求項1に記載のポリアミン組成物を必須成分として含むプラスチック加工剤。

【請求項10】 練り込み用帯電防止剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、酸化防止剤、染色性改良剤である、請求項9に記載のプラスチック加工剤。

【請求項11】 請求項9または10に記載のプラスチック加工剤で処理されたプラスチック。

【請求項12】 請求項1に記載のポリアミン組成物を必須成分として含む、製膜工業における押出しラミネーション用のアンカーコート剤。

【請求項13】 基材を、請求項12に記載のアンカーコート剤で処理して得られた膜状構造物。

【請求項14】 請求項13に記載の膜状構造物上に樹脂を押し出し、両者の所定箇所を接着して得られた膜状構造物。

【請求項15】 請求項1に記載のポリアミン組成物を必須成分として含む、製膜用酸化防止剤、帯電防止剤または接着性向上剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、極めて着色しにくい新規なポリアミン組成物およびその用途に関するものである。更に詳しく言えば、本発明は、製紙工業における各種の製紙工程剤（濾水性向上剤、紙力増強剤、サイズ剤およびその定着剤）および各種の紙表面処理剤、繊維工業における各種の繊維加工剤（柔軟剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、接着性向上剤、染料固着剤）、プラスチック加工工業における各種のプラスチック加工剤（練り込み用帯電防止剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、酸化防止剤、染色性改良剤）。

湿性付与剤、酸化防止剤、染色性改良剤）および製膜工業における押出しラミネーション用のアンカーコート剤、酸化防止剤、帯電防止剤、接着性向上剤等に利用する極めて着色しにくいポリアミン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基の1種またはそれ以上を含むポリアミンは、繊維工業、製紙工業、水処理工業、石油掘削工

業、写真工業、プラスチック加工工業、製膜工業等の産業の各分野で広く用いられている。しかしながら、このポリアミンは、空気中で黄変するという共通の欠点を持っており、特に加熱すると褐色に着色することが多い、この様な欠点を有していても、使用分野によっては、実用的に支障がない場合もあるが、製紙工業、繊維工業、プラスチック加工工業および製膜工業等のように製品が着色することが嫌われる分野では、ポリアミンの利用は制約をうることになる。

【0003】 着色が問題になるポリアミンの用途を具体的に説明すると、製紙工業では、各種の製紙工程剤（濾水性向上剤、紙力増強剤、サイズ剤およびその定着剤）および各種の紙表面処理剤等であり、繊維工業では各種の繊維加工剤（柔軟剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、接着性向上剤、染料固着剤）であり、プラスチック加工工業では、各種のプラスチック加工剤（練り込み用帯電防止剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、酸化防止剤、染色性改良剤）であり、製膜工業では、押出しラミネーション用のアンカーコート剤、酸化防止剤、帯電防止剤、接着性向上剤等である。

【0004】 この点をさらに詳しく述べると、製紙工程において濾水性向上剤および紙力増強剤としてポリエレンイミン、ポリアミドポリアミン等を用いると、紙の白色度が低下するため蛍光増白剤を添加（または增量）することが必要になる。さらに高度の白色度が要求される場合には、これらのポリアミンを使うことはできなくなる。

【0005】 またポリエテレンイミンまたはそれから誘導された帯電防止剤で処理した合成繊維は、アイロン掛けによりしばしば黄変または変色（染色物）する。

【0006】 またポリジアリルアミン等から合成された染料固着剤を用いて捺染布を処理した場合、処理後、日が経過するにつれて白場（捺染されていない部分）に黄変が見られるようになる。

【0007】 また押出しラミネーションによって各種フィルムを製造する場合、基材と樹脂（ポリエチレン等）との接着を促進するためにポリエレンイミンを主成分とするアンカーコート剤が良く使用されているが、この際ポリエチレン等の樹脂は高温で押出しコーティングされるためポリエレンイミンが変色し、フィルム全体が着色することがある。また、これらのラミネートフィル

ムを包装フィルムとして使用する場合、ヒートシール時の加熱により着色することがある。

【0008】またポリエステル系、ポリアミド系などの合成繊維を補強材としてポリウレタン樹脂、含ハロゲン系ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂と組合せることによって帆布テント、養生シート等の膜状構造体を作る際に補強繊維と樹脂との接着性を向上させるために繊維をポリエチレンイミン等で処理する方法が提案されているが、繊維が着色するため、透明感のある樹脂複合体では最終製品の外観が悪化する。

【0009】ポリアミンの着色を防止する方法としては、特開昭54-29356号公報に記載された方法が知られている。この方法は、アミノアクリレート化合物のポリマー溶液にチオホスファイト化合物あるいはヒンダードフェノール化合物を含有させるものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、最近特にポリアミンの前述した利用分野において製品の品質を向上させたいという要求が高まるにつれ、ポリアミンのみの使用あるいは特開昭54-29356号公報に記載された方法では、もはや十分とはいえないとなり、特に、加熱をうけても極めて着色しにくいポリアミン組成物を開発する必要性に迫られている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、特に加熱をうけても極めて着色しにくいポリアミン組成物を開発するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基の1種またはそれ以上を含むポリアミンの少なくとも1種と、リンの酸素酸、オキシ酸およびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種とを含む、極めて着色しにくいポリアミン組成物を提供するものである。

【0013】本発明の組成物において用いる、分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基の1種またはそれ以上を含むポリアミンとしては、次の(1)～(16)のものが挙げられる。

【0014】(1)モノまたはジアリルアミン誘導体の単独重合体；

(2)2種以上のモノまたはジアリルアミン誘導体の共重合体；

(3)モノまたはジアリルアミン誘導体とジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体；

(4)第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体の単独重合体；

(5)第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体の群から選ばれる2種以上の単量体の共重合体；

(6)第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体と、該誘導体の第3級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第4級アンモニウム塩および/またはジア

ルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体；

(7)第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体と、該誘導体の第3級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第4級アンモニウム塩および/またはジアルキルジアリルアンモニウム塩と、それらと重合可能な他のビニル単量体との3元共重合体；

(8)不飽和カルボン酸および該不飽和カルボン酸と重合可能な他の不飽和単量体から製造した共重合体のカルボキシル基をアルキレンイミンと反応させてなる重合体；

(9)ポリアルキレンイミン；

(10)ポリアルキレンポリアミン；

(11)(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレンイミンの重合体および該(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレンイミンと重合可能な不飽和単量体の共重合体；

(12)ポリアミドポリアミン；

(13)ポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂；

(14)ポリacrylic acidおよびポリメタクリルアミドのマンニッヒ反応変性物；

(15)ポリビニルアミンおよびビニルアミンと該ビニルアミンと重合可能な不飽和単量体との共重合体；

(16)ジシアンジアミド・ジエチレントリアミン重縮合物；などが挙げられる。

【0015】ポリアミンの分子量は100以上が好ましく、さらに好ましくは200～10,000,000であり、より好ましくは300～1,000,000、特に好ましくは500～1,000,000である。

【0016】前記(1)のモノまたはジアリルアミン誘導体の単独重合体としては、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリ(N-ベンジルジアリルアミン)、ポリ(N-アルキルアリルアミン)またはポリ(N-アルキルジアリルアミン)を例示できる。ただし、ポリ

(N-アルキルアリルアミン)またはポリ(N-アルキルジアリルアミン)のアルキル基は、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、プロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、シクロヘキシル基が好ましい。

【0017】前記(2)の2種以上のモノまたはジアリルアミン誘導体の共重合体としては、モノアリルアミンとジアリルアミンとの共重合体、モノアリルアミンとN-アルキルアリルアミンとの共重合体、ジアリルアミンとN-アルキルジアリルアミンとの共重合体、ジアリルアミンとN-アルキルアリルアミンとの共重合体、N-アルキルアリルアミンとN-アルキルジアリルアミンとの共重合体、2種以上のN-アルキルアリルアミンとの共重合体、2種以上のN-アルキルジアリルアミンとの共重合体を例示できる。ただし、上記共重合体

中の「アルキル」とは、広義に解するものとし、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの鎖状アルキル基、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ベンジルなどのアルアルキル基、さらに水酸基、シアノ基などの官能基を有するアルキル基を含むものとする。

【0018】前記(3)のモノまたはジアリルアミン誘導体とジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体としては、モノアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体、ジアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体、N-アルキルアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体、N-アルキルジアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体を例示できる。ただし、上記の「アルキル」とは、広義に解するものとし、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの鎖状アルキル基、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ベンジル基などのアルアルキル基、さらには水酸基、シアノ基などの官能基を含むアルキル基を含むものとする。塩はクロリド、プロミド、メチルサルフェートなどを例示できる。

【0019】前記(4)の第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸の単独重合体としては、ポリ(ジメチルアミノエチルアクリレート)、ポリ(ジエチルアミノニチルアクリレート)、ポリ(ジメチルアミノブロピルアクリレート)、ポリ(ジエチルアミノブロピルアクリレート)、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ(ジエチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ(ジメチルアミノブロピルメタクリレート)、ポリ(ジニチルアミノブロピルメタクリレート)、ポリ(ジメチルアミノエチルアクリルアミド)、ポリ(ジエチルアミノエチルアクリルアミド)、ポリ(ジメチルアミノブロピルアクリルアミド)、ポリ(ジエチルアミノブロピルアクリルアミド)、ポリ(ジメチルアミノエチルメタクリルアミド)、ポリ(ジエチルアミノエチルメタクリルアミド)、ポリ(ジメチルアミノブロピルメタクリルアミド)、ポリ(ジエチルアミノブロピルメタクリルアミド)など、さらにはこれらの無機酸塩または有機酸塩が例示できる。無機酸塩としては鉄酸塩、有機酸塩としてはカルボン酸塩が挙げられる。

【0020】前記(5)は、第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体の群から選ばれる2種以上の単量体の共重合体である。この共重合体(5)の製造に用いる第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノブロピルアクリレート、ジエチルアミノブロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノブロピルメタクリレ

ート、ジニチルアミノブロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジエチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノブロピルアクリルアミド、ジエチルアミノブロピルアクリルアミド、ジニチルアミノエチルメタクリルアミド、ジニチルアミノエチルメタクリルアミド、ジニチルアミノブロピルメタクリルアミドまたはこれらの無機酸塩(鉄酸塩など)、有機酸塩(カルボン酸塩など)を例示できる。

【0021】前記(6)は、第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体と、該誘導体の第3級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第4級アンモニウム塩および/またはジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体である。

【0022】この共重合体(6)の製造に用いる第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体は前記(5)の共重合体において用いたと同様のものが用いられる。この共重合体(6)の製造において用いる共單量体は、前記誘導体の第3級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第4級アンモニウム塩(a)および/またはジアルキルジアリルアンモニウム塩(b)であるが、この共單量体(a)を得るためのアルキル化、プロトン化は、前記誘導体にアルキルハライド、ハロゲン化水素酸を作用することにより行なわれる。ここに「アルキル化」とは、広義に解し、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどの低級鎖状アルキル基を導入すること以外に、水酸基、シアノ基などの官能基を有する低級鎖状アルキル基(例えばヒドロキシニチル基、シアノエチル基など)を導入すること、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基を導入すること、ベンジル基などのアルアルキル基を導入することなどを含むものとする。また、「第4級アルモニウム塩」を構成する陰イオン成分としてはクロリド、プロミド、メチルサルフニートなどが挙げられる。

【0023】一方、前記共單量体(b)、すなわちジアルキルジアリルアンモニアム塩において「アルキル」も広義に解し、上述のような低級鎖状アルキル基、官能基含有鎖状アルキル基、シクロアルキル基、アルアルキル基を含むものとする。

【0024】前記(7)は、第3級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体と、該誘導体の第3級アミノ基をアルキル化若しくはプロトン化した第4級アンモニアム塩および/またはジアルキルジアリルアンモニウム塩と、それらと重合可能な他のビニル單量体との3元共重合体である。この3元共重合体(7)の製造に用いる3種の共單量体のうち、前2種の共單量体は、前記共重合体(6)の製造に用いたと同様のものが用いられる。そしてもう1つの共單量体である、前2種の共單量体と重合可能な他のビニル單量体としては、ステレン、アクリ

7
ロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸及びメタクリル酸ならびにそのエステル類などを例示できる。

【0025】前記(8)は、不飽和カルボン酸と、該不飽和カルボン酸と重合可能な他の不飽和单量体から製造した共重合体のカルボキシル基をアルキレンイミンと反応させてなる共重合体である。この共重合体の製造に用いる不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、または該不飽和ジカルボン酸のモノエステル類が好ましく、該不飽和カルボン酸と重合可能な他の不飽和单量体としては、該不飽和单量体と共重合しうるものであれば特に制限されず、例えばメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロビルメタクリレート、イソブロビルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メタクリロニトリル、ステレン、 α -メチルステレン、酢酸ビニル、プロピオノ酸ビニル、メタクロレイン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどが好ましい。また前記2種の共单量体から得られた共重合体のカルボキシル基と反応させるためのアルキレンイミンとしては、エチレンイミン、プロピレンイミンが好ましい。

【0026】前記(9)のポリアルキレンイミンとしては直鎖ポリエチレンイミン、分岐ポリエチレンイミンを挙げることができる。

【0027】前記(10)のポリアルキレンポリアミンとしては、ポリエチレンポリアミン、ポリブロビレンポリアミン、ポリブチレンポリアミンなどを挙げることができる。

【0028】前記(12)のポリアミドポリアミンとしては、ジカルボン酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合物を例示できる。ただし、この場合、ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸が好ましく、ポリアルキレンポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリエチレンポリアミン、ポリブロビレンポリアミン、ポリブチレンポリアミンが好ましい。

【0029】前記(13)のポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂は、上記(12)のポリアミドポリアミンにエピクロロヒドリン樹脂を反応させて得られた、架橋性エポキシ基を含む樹脂であり、その分子量は例えば1,000~5,000である。

【0030】前記(14)のポリアクリルアミドおよび

50
ポリメタクリルアミドのマンニッヒ反応変性体としては、ポリアクリルアミド又はポリメタクリルアミドにホルムアルデヒドとジニチルアミンを反応させて合成されるアミノ化された変性体を例示できる。

【0031】前記(15)のビニルアミンと該ビニルアミンと重合可能な不饱和单量体との共重合体としては、ビニルアミンとアクリルアミド若しくはメタクリルアミドとの共重合体、ビニルアミンとアクリロニトリル若しくはメタクリロニトリルとの共重合体、ビニルアミンとスチレンとの共重合体、ビニルアミンとアクリル酸若しくはメタクリル酸との共重合体などが例示できる。

【0032】前記(16)のジシアンジアミド・ジエチレントリアミン重縮合物とは、ジシアンジアミドとジエチレントリアミンとを重縮合して得られるものである。

【0033】本発明の組成物は、上述のポリアミントもにリンの酸素酸、オキシ酸およびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を必須成分として含む。塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸およびこれらの誘導体は除かれる。

【0034】本発明で用いるリンの酸素酸としては、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸等のリン酸類とメタリン酸、ピコリン酸、ドリボリリン酸、ボリリン酸、ウルトラリン酸等の縮合リン酸類が挙げられる。

【0035】本発明で用いられるリンの酸素酸の誘導体としては、リンの酸素酸の無機塩及び有機塩、リンの酸素酸のアルキルエステル類を例示できる。ただし、アルキル基は、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、プロピル、イソブロビル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの低級アルキル基を例示できる。

【0036】好ましくは、亜リン酸およびオルトリン酸のモノアルキルエステル類、ジアルキルエステル類およびトリアルキルエステル類が挙げられる。

【0037】このリンの酸素酸の誘導体は、1種または2種以上用いても良く、酸誘導体の中でも、遊離の酸を少くとも1個以上有しているものが好適である。

【0038】本発明で用いられるオキシ酸としては、分子中に少なくとも1個の水酸基と少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物であればよい。

【0039】オキシ酸として、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 β -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシプロピオン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 β 、 β' 、 β -トリクロロ乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、 α -メチルリンゴ酸、酒石酸、クエン酸、タルトロン酸、テトラヒドロキシコハク酸、 β -ヒドロキシグルタル酸、ヒドロキシマロン酸、グルコン酸等の脂肪族オキシ酸、およびサリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息酸、没食子酸、マンデル酸、トロバ酸等の芳香族オキシ酸が挙げられる。

〔0040〕オキシ酸の誘導体には、オキシ酸の無機塩および有機塩、オキシ酸のエステル類が例示できる。

〔0041〕オキシ酸の無機および有機塩としては、リンゴ酸水素カリウム、リンゴ酸水素ナトリウム、リンゴ酸水素アンモニウム、酒石酸水素カリウム、酒石酸水素ナトリウム、酒石酸水素リチウム、酒石酸水素カルシウム、酒石酸水素アンモニウム、クエン酸一カリウム、クエン酸二カリウム、クエン酸一ナトリウム、クエン酸二ナトリウム、クエン酸一アンモニウム、クエン酸二アンモニウム等が挙げられる。

〔0042〕オキシ酸のエステル類としては、オキシ酸のアルキルエステル類（ただし、アルキル基は、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、プロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル基等である）が挙げられ、好ましくは、リンゴ酸のモノアルキルニステル類、酒石酸のモノアルキルエステル類およびクエン酸のモノアルキルエステル類とジアルキルエステル類が挙げられる。オキシ酸のアルキルエステルもまた分子中に少なくとも1個の水酸基と少なくとも1個のカルボキシル基を有し、その無機および有機塩もまた用いることができる。

〔0043〕そして、オキシ酸およびオキシ酸の誘導体は、すべての光学異性体が含まれる。

〔0044〕以下に本発明のポリアミン組成物の典型的な製造方法について述べる。本発明のポリアミン組成物は、ポリアミンの溶液または分散液にリンの酸素酸、オキシ酸またはこれらの誘導体を添加し混合することにより、あるいは溶液として滴下することにより製造される。反応溶媒としては、特に限定されないが、水またはアルコールが好ましく、水とアルコールの混合溶媒も使用できる。また、この際の反応温度は0～100℃、好ましくは0～50℃となる範囲が適当である。リンの酸素酸、オキシ酸またはこれら誘導体が一価の酸である場合の添加量は、通常、ポリアミンの第1級、第2級および第3級アミノ基の総和の1～100モル%、好ましくは2～50%、より好ましくは3～30%であり、多価の酸である場合は、1～100モル%、好ましくは2～50%、より好ましくは3～30%をその価数で除したモル%である。而して、本発明のポリアミン組成物は水溶液、有機溶媒溶液、混合溶媒溶液あるいは分散液として得られ、前述した利用分野で使用することができる。また、固体のポリアミン組成物は上記のポリアミン組成物の溶液または分散液から溶媒を留去し、乾燥することにより得られる。

〔0045〕本発明のポリアミン組成物は従来のポリアミンのほとんどの用途にそのまま使用可能な新規な組成物である。一方、本発明のポリアミン組成物は極めて着色しにくいものである。したがって、製紙工業、繊維工業、プラスチック加工工業及び製膜工業等のように製品が着色することが嫌われる分野において、ポリアミンの

利用が制約を受けるときは、本発明のポリアミン組成物は極めて優れた効果を示す。そのため、本発明の組成物は、極めて着色しにくい製紙工程剤、綿維加工剤、プラスチック加工剤、アンカーニート剤等として使用できる。以下に詳述する。

〔0046〕本発明のポリアミン組成物を必須成分として含む製紙工程剤は、着色しにくい紙を製造することを目的として、従来、ポリアミンが用いられたほとんどの分野で使用可能である。例えば、本発明組成物は、濾水性向上剤、紙力増強剤、サイズ剤及びその定着剤として使用できる。

〔0047〕本発明のポリアミン組成物を、製紙工程で紙力増強剤として使用するときは、従来公知のほとんどの紙力増強方法に用いることができる。内添剤としてパルプスラリーに添加して抄紙すれば、その効果が顕著となる。内添剤として使用する場合は例えば、濃度1～3重量%のパルプスラリーにパルプの乾燥重量に対して0.005～10重量%、好ましくは0.05～2重量%、より好ましくは0.2～1重量%に相当するポリアミン組成物を、濃度0.005～10重量%、好ましくは0.05～5重量%、より好ましくは0.5～2重量%の水溶液で添加したのち抄紙する。必要に応じ、硫酸バンドやアニオン性の紙力増強剤を併用してもよい。

〔0048〕次に、本発明のポリアミン組成物は製紙工程で濾水性向上剤として使用できる。使用方法としては、ポリアミン組成物を水で適当な濃度、通常0.01～2重量%、好ましくは0.02～1重量%に希釈し、抄紙工程の前の段階で紙料に添加される。また、回収白水に添加してもよい。ポリアミン組成物が適用される紙料は特に限定されず、パルプ、填料、内添サイズ剤、紙力増強剤などによる制限は受けない。

〔0049〕更に、本発明のポリアミン組成物は、製紙工程でサイズ剤またはその一成分として使用できる。使用方法は従来公知の中性抄紙用サイズ剤と同様に取り扱うことができ、内添サイズ剤として用いられる。常用されるカチオン化澱粉、カチオン化セルロースなどのカチオン化剤を併用してもよい。パルプスラリーに添加する場合、ポリアミン組成物は、パルプスラリーの乾燥重量に対する固形分として0.001～5重量%、好ましくは0.01～1重量%添加される。ポリアミン組成物の添加水準は、目的とする紙に要求されるサイズ度に応じて加減されることはあるまでもない。

〔0050〕そして、本発明のポリアミン組成物は、アルキルケンダイマーなどの中性抄紙用サイズ剤の定着剤としても使用できる。パルプスラリーに添加する場合、ポリアミン組成物は、パルプスラリーの乾燥重量に対する固形分として0.005～1重量%、好ましくは0.05～0.2重量%添加され、高価なアルキルケンダイマーの歩留りを向上させる。

〔0051〕本発明の製紙工程剤は、従来のフリーのポ

リエチレンイミン、ポリアミドポリアミンまたはポリアミンの塩酸もしくは硫酸塩を用いた製紙工程剤と比べると、使用時に極めて着色しにくい効果を有する。特に、抄紙後の乾燥工程で加熱されたり、二次加工の際に加熱されても、本発明の組成物が極めて着色しにくいので、従来の方法に比べ、効果の違いは極めて顕著となる。また、本発明の製紙工程剤は、長時間保存しても着色しにくい。したがって、本発明の製紙工程剤を使用して製造した紙は、白色度において極めて優れていて、外観も良くなる。その結果、本発明の製紙工程剤を使用すると、高価な蛍光増白剤の添加は、ほとんど必要ないか、極めて少ない量ですむ。また、本発明の紙は、暑いところでも、時間が経っても黄変しにくいものである。

【0052】また、本発明のポリアミン組成物は、インクジェットカラープリンター用紙の耐水化剤および静電記録紙用の導電加工剤などの各種の紙表面処理剤としても使用できる。

【0053】本発明のポリアミン組成物は、綿維工業における各種の綿維加工剤（柔軟剤、表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤、接着性向上剤、染料固着剤）として使用できる。染料固着剤について述べると、本発明の組成物は、反応染料および直接染料を用いて染色した染色物の製造に使用できる。使用方法としては特に限定がなく、従来公知の方法が適宜使用できる。例えば、ポリアミン組成物の濃度0.1～2g/lの水溶液に処理すべき染色物を所定時間浸漬した後、水洗して乾燥すればよい。浴比は通常1:10～20であり、処理温度は通常室温～80°Cであり、また処理時間は通常5～20分である。本発明の組成物は、反応染料および直接染料を用いて染色した染色物の染色堅牢度を向上させるために使用し、製造された染色物は極めて黄変しにくいものである。

【0054】また本発明の組成物を綿維の表面塗布型帯電防止剤または吸湿性付与剤として用いる場合には、本発明の組成物を水、有機溶媒または水と有機溶媒との混合溶媒に溶解し、従来公知のスプレーコーティング法、ロールコーティング法、ディッピング法、刷毛塗り法などの方法により各種綿維およびその編織物上に塗布する。付着量は材料によって異なり特に限定されないが、材料に対して0.01～10.0重量%、好ましくは0.1～2重量%が一般的である。ついで常温放置、熱風吹付け、加熱処理などにより帯電防止性、吸湿性を付与できる。

【0055】本発明の組成物を綿維用の帯電防止剤、吸湿性付与剤に使用すると、極めて着色しにくい外観の優れた綿維を製造できる。

【0056】本発明のポリアミン組成物は、ポリエステル系およびポリアミド系合成綿維で強化したシート状膜構造体の製造において、補強綿維と含ハロゲン系ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル系樹脂あるいはポリウレタン

10

20

30

40

40

50

系樹脂との接着性を向上させるために使用できる。処理される綿維の形態は、フィラメント状、ヤーン状、織物状、編物状、不織布状など、いかなる形態でもよい。本発明の組成物からなる綿維の接着性向上剤は、従来公知のロールコーティング法、ディッピング法、スプレーコーティング法などによって綿維に付着させた後、オーブン中で乾燥される。ポリアミン組成物の付着量は特に限定されないが、綿維重量に対する固形分として0.1～5.0重量%、好ましくは0.4～1.5重量%である。次に、前処理をした補強綿維に可塑剤などを含むポリ塩化ビニル樹脂を通常のカレンダー法により押出し、該膜となし、加熱押圧してシート状膜構造体が製造される。本発明の組成物からなる綿維の接着性向上剤は、従来のフリーのポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミンまたはポリアミンの塩酸もしくは硫酸塩を用いたものと比べると、使用時に極めて着色しにくい効果を有する。特に、本発明の組成物からなる綿維の接着性向上剤で処理した補強綿維は乾燥や樹脂と加熱押圧されても、着色しにくいので、従来の方法に比べ、効果の違いは極めて顕著となる。また、本発明の組成物からなる綿維の接着性向上剤は、長時間保存しても着色しにくい。したがって、本発明の組成物を綿維の接着性向上剤として使用して製造した綿維は、極めて黄変しにくく、外観も良い。また、暑いところでも、また、時間が経っても黄変しにくく、耐候性に優れている。

【0057】本発明のポリアミン組成物は、プラスチック加工工業における各種プラスチック加工剤（表面塗布型帯電防止剤、練り込み用帯電防止剤、吸湿性付与剤、酸化防止剤、染色性改良剤）として使用できる。表面塗布型帯電防止剤、吸湿性付与剤が塗布される材料としては、合成樹脂成型品、プラスチックフィルムなどのシート状物、合成樹脂フォーム、合成樹脂粉体、合或ゴム成型品、合成皮革などが例示される。表面塗布型帯電防止剤または吸湿性付与剤としての本発明の組成物は、水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒に溶解され、従来公知のスプレーコーティング法、ロールコーティング法、ディッピング法、刷毛塗りなどの方法により上記プラスチック材料に塗布される。付着量は材料によって異なり特に限定されないが、材料に対し、0.01～10.0重量%好ましくは0.1～2重量%が一般的である。ついで、常温放置、熱風吹付け、加熱処理などにより材料に帯電防止性および吸湿性を付与することができる。

【0058】本発明の組成物をプラスチック材料の表面塗布型帯電防止剤および吸湿性付与剤として使用すると、極めて着色しにくい外観の優れた綿維およびプラスチック材料を製造することができる。

【0059】本発明のポリアミン組成物は、そのまま、練り込み用帯電防止剤または染色性改良剤として使用できる。本発明のポリアミン組成物をポリアミド、ポリ塩

化ビニル、ポリオレフィンなどの樹脂に練り込むには、従来の混和方法を利用することができる。即ち、樹脂の粉末またはペレットにポリアミン組成物を混合し、ニーダー、ミキシングロール、押出機などを用いて混和することができる。ポリアミン組成物を配合した樹脂組成物は、プレート、チューブ、パイプ、フィルム、テープ、リボン、繊維など如何なる形状の成型物にも成型することができる。

【0060】本発明の組成物からなる練り込み用帶電防止剤は、使用時に、従来のフリーのポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミンまたはポリアミンの塩酸もしくは硫酸塩を用いたものと比べると、使用時に着色しにくい効果を有する。特に、押出成型や溶融紡糸のような加熱工程及び乾燥工程では、本発明の練り込み用帶電防止剤が着色しにくいので、従来の方法に比べ効果の違いは極めて顕著となる。また、本発明の組成物からなる練り込み用帶電防止剤は、長時間保存しても着色しにくい、したがって、本発明の組成物からなる練り込み用帶電防止剤を使用して製造したプラスチック成型物は、黄変しにくいため、外観も良い、また暑いところでも、また、時間が経っても極めて黄変しにくく、耐候性に優れている。

【0061】本発明のポリアミン組成物は、極めて着色しにくい膜状構造物を製造するためのアンカーコート剤として、そのまま使用することができる。

【0062】本発明の組成物からなるアンカーコート剤は、押出しラミネーションによる多層フィルムの加工工程において、基材と押出し樹脂の接着を促進させるために使用できる。ポリアミン組成物は、水または有機溶媒あるいは混合溶媒に溶解されアンカーコート液として、ポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンなどのフィルム、アルミ蒸着およびセラミック蒸着やポリ塩化ビニリデンをコートした表面処理加工フィルム、アルミ箔などの金属箔、セロハン、紙などの基材に塗布された後、オーブンなどで熱風乾燥される。次に、300°C程度に加熱溶融したポリエチレンをこの基材上に押出し、冷却ロールとニップロールで圧着し貼り合わせが行われる。アンカーコート液は、有効成分として0.005~0.1g/m²、好みには0.01~0.05g/m²となるように塗布する。塗工方法としては公知の方法、例えば、ロールコーティング法、ロットバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、ディッピング法が使用できる。押出し樹脂としてはポリエチレンの外に、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン・アクリル酸共重合樹脂なども使用できる。

【0063】本発明の組成物をアンカーコート剤として使用すると、従来のものに比べ、極めて着色しにくく、しかも接着強度に優れた膜状構造物を製造することができる。したがって、特に、ラミネートフィルムの製造

に、本発明の組成物を使用すると極めて優れた効果を示す。例えば、本発明の組成物をアンカーコート剤として使用して製造したラミネートフィルムは、食品包装フィルムなどに加工、使用される際に、ヒートシール時の加熱あるいはレトルトおよび調理時などの水蒸気雰囲気中の加熱でも、着色することなく、外観と接着強度に極めて優れたものになる。

【0064】

【実施例】以下に本発明のポリアミン組成物の各種利用分野、例えば、押出ラミネート用アンカーコート剤、練り込み用帶電防止剤および染色性改良剤、フィルムの接着性向上剤、塗布型帶電防止剤、製紙工程剤として使用した場合の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではないことは勿論である。

【0065】実施例1

ポリアミンは、アルミ箔、セロハンおよびプラスチックフィルム等の基材にポリエチレンまたはポリプロピレン等の樹脂を加熱溶融し、接着して製造される食品包装用ラミネートフィルム等の接着促進剤（アンカーコート剤）として利用されている。しかし、ポリアミンまたはポリアミンを主成分とするアンカーコート剤を使用した場合は、押出ラミネート加工時等の加熱によりポリアミンが容易に着色し、外観の優れたラミネートフィルムを製造することが困難となる。本発明のポリアミン組成物をアンカーコート剤として利用すると、外観および接着強度の優れたラミネートフィルムが製造できる。

【0066】本発明のポリアミン組成物および比較のためのポリアミンを水/メタノール(3/7重量比)の混合液を用いて希釈し、濃度1%のアンカーニート液を調製した。これらのアンカーコート液を、インライン方式溶融押出ラミネート機にてラミネート速度8.0m/min、溶融樹脂温度290°C、アンカーコート液塗布量0.04g/m²（ポリアミン組成物またはポリアミン）の条件下で、アルミ箔（A1）、ナイロンフィルム（NY）、ブレーンセロハン（PT）にはポリエチレンを、そしてポリエステルフィルム（PET）にはポリプロピレンを40μの厚みで溶融押出ラミネートしてラミネートフィルムを作成した。インストロン型試験機を用いて測定した各々のラミネートフィルムの接着強度（T字型剥離）の結果と120°Cの乾燥器中で3時間加熱後の各々のラミネートフィルムの着色の程度（外観）をまとめ表1、表2に示した。

【0067】表1、表2中のPAAはポリアリルアミン（日東紡績株式会社製、分子量10,000）、PA(A/A/DA)はアリルアミンとジアリルアミンとのモル比1対1の共重合体（日東紡績株式会社製、分子量30,000）、PEIはポリエチレンイミン（日本触媒株式会社製、エボミンP-1000、分子量70,000）、PEHAはベンタエチレンヘキサミン、PVAnはポリアクリルアミドのホフマン分解によって合成した

ポリビニルアミン（第1級アミノ基の置換度70モル%、分子量500,000）を示す。

[0068]

[表1]

表 1

実 施 例	ポリアミン組成物		基材 (注1)							
	ポリアミン/酸 (モル比)		A1		NY		PT		PET	
			接着強度 (g/15mm幅) / 外観							
1-1	PAA/リンゴ酸	(1/0.125)	450	無色	430	無色	300	無色	400	無色
1-2	PAA/酒石酸	(1/0.125)	450	無色	410	無色	280	無色	380	無色
1-3	PAA/クエン酸	(1/0.025)	470	無色	450	無色	300	無色	410	無色
1-4	PAA/グルコン酸	(1/0.250)	250	無色	220	無色	200	無色	210	無色
1-5	P(AA/DA)/リンゴ酸	(1/0.125)	430	無色	400	無色	270	無色	390	無色
1-6	P(AA/DA)/酒石酸	(1/0.125)	410	無色	380	無色	260	無色	370	無色
1-7	P(AA/DA)/クエン酸	(1/0.083)	440	無色	410	無色	280	無色	400	無色
1-8	PEI/リンゴ酸	(1/0.125)	420	無色	380	無色	250	無色	380	無色
1-9	PEI/酒石酸	(1/0.125)	410	無色	370	無色	240	無色	360	無色
1-10	PEI/クエン酸	(1/0.083)	430	無色	400	無色	270	無色	380	無色
1-11	PEHA/クエン酸	(1/0.500)	240	無色	210	無色	180	無色	200	無色
1-12	PVAn/リンゴ酸	(1/0.125)	420	無色	390	無色	250	無色	370	無色

[0069]

[表2]

表 2

実 施 例	ポリアミン組成物		基材 (注1)							
	ポリアミン/酸 (モル比)		A1		NY		PT		PET	
			接着強度 (g/15mm幅) / 外観							
1-13	PAA/メタリン酸	(1/0.15)	460	無色	430	無色	280	無色	390	無色
1-14	PAA/オルトリン酸	(1/0.05)	460	無色	440	無色	290	無色	400	無色
1-15	PAA/ピロリン酸	(1/0.0375)	460	無色	430	無色	280	無色	380	無色
1-16	PAA/テトラボリリン酸	(1/0.025)	440	無色	420	無色	270	無色	380	無色
1-17	PEI/メタリン酸	(1/0.15)	410	無色	380	無色	250	無色	360	無色
1-18	PEI/オルトリン酸	(1/0.05)	420	無色	380	無色	260	無色	370	無色
1-19	PEI/ピロリン酸	(1/0.0375)	420	無色	380	無色	250	無色	360	無色
1-20	PEI/テトラボリリン酸	(1/0.025)	410	無色	370	無色	240	無色	350	無色
1-21	P(AA/DA)/オルトリン酸(1/0.15)		480	無色	460	無色	330	無色	440	無色
比較 例	1-1 PAA	單独	490	淡黄色	460	淡黄色	320	淡黄色	440	淡黄色
	1-2 P(AA/DA)	單独	510	淡黄色	480	淡黄色	350	淡黄色	450	淡黄色
	1-3 PEI	單独	460	淡褐色	430	淡褐色	290	淡褐色	410	淡褐色
	1-4 PVAn	單独	440	淡黄色	410	淡黄色	270	淡黄色	390	淡黄色

[0070] (注1) A1 : アルミニウム箔 (厚さ 20μ)

NY : 二軸延伸ナイロンフィルム (厚さ 25μ)

PT : プレーンセロハン (厚さ 20μ)

PET : 二軸延伸ポリエステルフィルム (厚さ 25μ)

表1, 表2に示した結果から明らかな様に本発明のポリアミン組成物を用いると、対応するポリアミンを用いた場合に比べて優れた外観と接着強度を持ったラミネートフィルムを製造できる。

[0071] 実施例2

実施例1および比較例1で使用したアンカーコート液をインライン方式溶融押出ラミネート機にて、ラミネート速度80m/分、アンカーコート液塗布量0.04g/m² (ポリアミン組成物またはポリアミン) の条件下

で、アルミ箔にアンカーコート液を塗布し、乾燥させただけのアルミ箔を作成した。更に、アンカーコート液を塗布した。これらのアルミ箔に溶融樹脂温度290℃で、ポリエチレンを30μの厚さで溶融押出ラミネートしてラミネートフィルムを作成した。これらのアルミ箔およびラミネートフィルムを400gの蒸留水が沸騰する1リットルのビーカー上に置き、アンカーコート剤を塗布したアルミ箔およびラミネートフィルムのポリエチレンの面と水蒸気を3分間及び5分間接觸させ、水蒸気雰囲気中におけるアルミ箔の着色の程度 (外観) を調べた。その結果を表3に示した。

[0072]

[表3]

表 3

	ポリアミン組成物		アルミ箔の外観	ラミネートフィルムの外観(5分間)
	ポリアミン/酸	(モル比)		
実施例	2-1	PAA/リンゴ酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-2	PAA/酒石酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-3	PAA/クエン酸 (1/0.083)	無色	無色
	2-4	PAA/グルコン酸 (1/0.250)	無色	無色
	2-5	P(AA/DA)/リンゴ酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-6	P(AA/DA)/酒石酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-7	P(AA/DA)/クエン酸 (1/0.083)	無色	無色
	2-8	PEI/リンゴ酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-9	PEI/酒石酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-10	PEI/クエン酸 (1/0.083)	無色	無色
比較例	2-11	PEHA/クエン酸 (1/0.500)	無色	無色
	2-12	PVAn/リンゴ酸 (1/0.125)	無色	無色
	2-13	PAA/メタリン酸 (1/0.15)	無色	無色
	2-14	PAA/オルトリントン酸 (1/0.05)	無色	無色
	2-15	PAA/ピロリン酸 (1/0.0375)	無色	無色
	2-16	PAA/テトラポリリン酸 (1/0.025)	無色	無色
	2-17	PEI/メタリン酸 (1/0.15)	無色	無色
	2-18	PEI/オルトリントン酸 (1/0.05)	無色	無色
	2-19	PEI/ピロリン酸 (1/0.0375)	無色	無色
	2-20	PEI/テトラポリリン酸 (1/0.025)	無色	無色
	2-21	P(AA/DA)/オルトリントン酸 (1/0.15)	無色	無色
比較例	2-1	PAA	単独	淡黄色
	2-2	P(AA/DA)	単独	淡黄色
	2-3	PEI	単独	淡褐色
	2-4	PVAn	単独	淡黄色

【0073】表3に示した結果から明らかな様に本発明のポリアミン組成物を用いると、対応するポリアミン单独に比べ、加熱下の水蒸気雰囲気中でも着色しない外観の優れたフィルムを製造できる。

【0074】実施例3

ナイロン樹脂の練り込み用帶電防止剤および染色性の改良剤として、本発明のポリアミン組成物とポリアミンの各種の無機および有機酸との組成物を用いて、その適合性を比較検討した。6-NY(東洋紡績株式会社製ナイロン-6)のチップ100gに下記の表4に示したポリアミン組成物およびポリアミンの1.0gを混合後、常法に従って(シリンダー温度270℃、金型表面温度1

00℃)、射出成型し、幅15mm、長さ120mm、厚さ1.5mmの板状の試験片を得た。ポリアミンに対する本発明の酸および比較のために用いた無機および有機酸とのモル比と目視による着色の程度と表面抵抗値の結果を表4に示した。ポリアミン組成物は実施例1で使用したPAAおよびPEIの水溶液に表4に示した酸成分を添加混合後、乾燥して固体を得ることによって調製した。この粉末を6-NYチップと混合後成型加工し40た。

【0075】

【表4】

表 4

		ポリアミン組成物		試験片の 黄変性	表面抵抗値 (Ω/□、60%RH)
		ポリアミン/酸	(モル比)		
実 施 例	3-1	PAA/クエン酸	(1/0.33)	無色	4.5×10^{12}
	3-2	PAA/クエン酸	(1/0.15)	無色	3.8×10^{12}
	3-3	PAA/リンゴ酸	(1/0.45)	無色	5.2×10^{12}
	3-4	PEI/クエン酸	(1/0.3)	無色	7.1×10^{12}
	3-5	PEI/リンゴ酸	(1/0.15)	無色	6.6×10^{12}
	3-6	PAA/メタリン酸	(1/0.75)	無色	4.6×10^{12}
	3-7	PAA/オルトリニン酸	(1/0.25)	無色	4.2×10^{12}
	3-8	PAA/ピロリン酸	(1/0.18)	無色	5.5×10^{12}
	3-9	PEI/メタリン酸	(1/0.75)	無色	6.8×10^{12}
	3-10	PEI/オルトリニン酸	(1/0.25)	無色	6.4×10^{12}
	3-11	PEI/ピロリン酸	(1/0.18)	無色	7.3×10^{12}
比 較 例	3-1	無 添加		無色	8.9×10^{13}
	3-2	PAA	单独	黄色	6.4×10^{14}
	3-3	PEI	单独	褐色	4.7×10^{14}
	3-4	PAA/マレイン酸	(1/1)	淡黄色	6.5×10^{13}
	3-5	PAA/塩酸	(1/1)	淡黄色	8.5×10^{13}
	3-6	PEI/酢酸	(1/1)	褐色	5.9×10^{13}
	3-7	PEI/塩酸	(1/1)	褐色	7.4×10^{13}

【0076】表4に示した結果から明らかな様に本発明のPAAおよびPEIとオキシ酸との組成物は着色もなく、引き続く酸性染料との染色処理にも影響なく使用できると共に、ハンドリング時に必要な帯電防止能を持つた成型物を得ることができる。

【0077】実施例4

本発明のポリアミン組成物、ポリアミンと本発明で用いる酸以外の各種酸との比較ポリアミン組成物、およびポリアミン単独を用い、ポリエステル(PET)繊維布帛と塩ビ樹脂フィルムとの接着性の改善について比較検討した。7000デニール、1200フィラメントのポリエステル糸を延伸後、撚糸(6T/m)し、目付が300g/m²となる様な平織りを作成した。表5に示した本発明のポリアミン組成物、ポリアミンと本発明で用いる酸以外の各種酸との比較のためのポリアミン組成物、およびポリアミン単独をそれぞれ含んだ処理液を繊維布帛に対して1.0~1.5重量%になる様に付着させ、

ボリ塩化ビニール100重量部、ステアリン酸バリウム3重量部、ジイソオクチルフルタレート50重量部からなる塩ビ樹脂を通常のカレンダー法により押し出し、厚さ0.5mmの皮膜となし、加熱押圧して接着布を得た。繊維と塩ビ樹脂間の接着力はJIS 6329-1968の6.3.7(剥離試験-180°)の方法によって測定した。未処理布の剥離力は通常0.9~1.0kg/インチであった。結果を表5に示したが、剥離力は比較例として用いた未処理布に対する指數換算で表わした。表中DDはジアンジアミド・ホルマリン・塩化アンモン縮合物(日本カーバイド(株)ニカプロックD-100)、PDAMはポリ(ジメチルアミノエチルメタクリレート)(分子量1,000,000)である。PAAおよびPEIは実施例1と同じものである。

【0078】

【表5】

表 5

		ポリアミン組成物	接着布の 黄変性	接着力 (剥離指数)
		ポリアミン/酸 (モル比)		
実施例	4-1	PAA/クエン酸 (1/0.05)	○	38
	4-2	PAA/クエン酸 (1/0.015)	○	43
	4-3	PAA/リンゴ酸 (1/0.10)	○	36
	4-4	PAA/リンゴ酸 (1/0.025)	○	37
	4-5	PAA/酒石酸 (1/0.15)	○	33
	4-6	PAA/酒石酸 (1/0.03)	○	35
	4-7	PAA/グルコン酸 (1/0.04)	○	32
	4-8	PEI/クエン酸 (1/0.02)	○	31
	4-9	PEI/リンゴ酸 (1/0.03)	○	34
	4-10	DD/クエン酸 (重量比 1/0.05)	○	25
比較例	4-11	PDAM/酒石酸 (1/0.03)	○	22
	4-12	PAA/メタリン酸 (1/0.60)	○	39
	4-13	PAA/オルトリニン酸 (1/0.20)	○	40
	4-14	PAA/ピロリン酸 (1/0.15)	○	38
	4-15	PEI/メタリン酸 (1/0.60)	○	32
	4-16	PEI/オルトリニン酸 (1/0.20)	○	35
	4-17	PEI/ピロリン酸 (1/0.15)	○	30
	4-1	未処理	○	10
	4-2	PAA	△	32
実施例	4-3	PEI	×	35
	4-4	DD	×	12
	4-5	PDAM	△ ~ ×	14
	4-6	PAA/塩酸 (1/0.08)	△	16
	4-7	PAA/マレイン酸 (1/0.12)	△	31
	4-8	PEI/安息香酸 (1/0.25)	×	27
	4-9	PEI/蟻酸 (1/0.1)	×	26

〔0079〕接着布の黄変性は、○：着色せず良好、△：若干黄変し不良、×：黄変が強くあり不良であることを示す。

〔0080〕表5で示される様に、本発明のポリアミン組成物を用いた接着布は黄変せずに顕著に接着性を改善した。

〔0081〕実施例5

エチルアクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体（モノマー仕込モル比1対1）をバインダーとし、表6に実施例として示した本発明のポリアミン組成物、更に比較のために示したポリアミン単独およびポリアミンと各種酸との組成物からなる帯電防止剤をバインダーに

対して1対1の重量比で混合して、バインダーと帯電防止剤との混合物の濃度が2%になるような水性エマルジョンを調製し、帯電防止剤処理液とした。ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ50μ）表面上に、上記の処理液をワイヤーバーを用いて塗布量が4.5g/m²になるように塗布し、熱風乾燥器中で150°C、5分間乾燥した。次に、目視により黄変性を、エレクトロメーター（タケダ理研（株）製）を用い、JIS-K6911-1979の方法に従って表面抵抗値を測定した。

〔0082〕

〔表6〕

表 6

	ポリアミン組成物		フィルムの 黄変性	表面抵抗値 (Ω/□、50%RH)
	ポリアミン/酸	(モル比)		
実施例	5-1	PAA/クエン酸 (1/0.15)	○	2.7×10^5
	5-2	PAA/クエン酸 (1/0.025)	○	4.8×10^8
	5-3	PAA/酒石酸 (1/0.20)	○	7.4×10^3
	5-4	PAA/リンゴ酸 (1/0.5)	○	6.3×10^3
	5-5	PEI/クエン酸 (1/0.30)	○	3.8×10^9
	5-6	PEI/グルコン酸 (1/0.25)	○	7.9×10^3
	5-7	PDAM/クエン酸 (1/0.33)	○	4.2×10^3
	5-8	PAA/サリチル酸 (1/0.3)	○	8.5×10^3
	5-9	PEI/乳酸 (1/0.75)	○	9.2×10^3
	5-10	PAA/マンデル酸 (1/0.4)	○	5.5×10^3
	5-11	P(AA/DA)/酒石酸 (1/0.5)	○	4.8×10^9
	5-12	P(AA/DADMAC)/クエン酸 (1/0.15)	○	8.7×10^3
	5-13	PAA/メタリン酸 (1/0.5)	○	3.4×10^3
	5-14	PAA/オルトリン酸 (1/0.15)	○	3.1×10^3
	5-15	PAA/ピロリン酸 (1/0.125)	○	3.3×10^3
	5-16	PEI/メタリン酸 (1/0.5)	○	4.3×10^9
	5-17	PEI/オルトリン酸 (1/0.15)	○	4.0×10^9
	5-18	PEI/ピロリン酸 (1/0.125)	○	3.9×10^9
比較例	5-1	未処理	○	3.6×10^{11}
	5-2	PAA 単独	△	7.3×10^9
	5-3	PEI 単独	×	2.7×10^9
	5-4	DD 単独	△	7.9×10^{10}
	5-5	PAA/塩酸 (1/1)	△	3.1×10^9
	5-6	PEI/酢酸 (1/1)	×	5.9×10^9
	5-7	PAA/フマル酸 (1/0.75)	△	6.5×10^9
	5-8	PEI/マレイン酸 (1/0.75)	×	3.3×10^9

【0083】ここで、帯電防止剤組成物は、ポリアミンの水溶液と酸を混合して、濃度を10%に調製し、それから前記したように水性の乳化液とした。

【0084】表6中のPAA、PEIおよびP(AA/DA)は、実施例1で用いたもの、又PDAMおよびDDは、実施例4で用いたものと同じである。P(AA/DADMAC)は、アリルアミン塩酸塩と塩化ジメチルジアリルアンモニウムとのモル比1対1の共重合体(分子量20,000)を中和し、脱塩したものである。フィルムの黄変性は、○：着色せず良好、△：若干黄変し不良、×：黄変が強くあり不良であることを示す。

【0085】表6の結果から明らかな様に、未処理PETフィルムに比べて被処理フィルムの帯電防止性はなんら低下せず、しかも本発明のポリアミン組成物を加える

ことによって耐黄変性に優れたPETフィルムを製造することができる。

【0086】実施例6

ポリアミンは製紙工程で、濾水性向上剤、紙力増強剤、填料の歩留り向上剤などとして広く使用されているが、いずれの場合も紙の白度をできるだけ良好に保持し、さらに蛍光増白剤の効果をできるだけ阻害しない事が要求される。しかし現実にはポリアミン添加による白度の低下は免れない。本発明によるポリアミン組成物を利用すると、白度の低下をかなり抑える事ができる。

【0087】カナダ標準法で測定した、濾水度250mlを有する漂白亜硫酸パルプの0.6%スラリーに、パルプに対し、0.15%の蛍光増白剤(Uvitex BHT)、硫酸バンド0.5%を添加し、更に表7に示

したポリアミン(0.5%)またはポリアミン組成物(ポリアミン換算0.5%になる量)を添加したのち、TAPP Iスタンダード角型抄紙機を用いて坪量60gの紙を抄いた。温潤紙を130℃で3分間乾燥した。本実施例では紙の白度を比較することが目的であるから、無機の填料、サイズ剤などは添加しなかった。得られた

紙の白度を反射計を用いる公知の方法(JIS P-S 123Z-8701)で測定した。結果をまとめて表7に示した。

【0088】

【表7】

表 7

実施例	ポリアミン組成物		紙の白度 反射率%	比較例	ポリアミン	紙の白度 反射率%
	ポリアミン/酸	(モル比)				
6-1	無 添加		93.1			
6-2	PAA/クエン酸	(1/0.05)	90.5	6-1	PAA 単独	85.4
6-3	PAA/クエン酸	(1/0.015)	88.8			
6-4	PAA/リンゴ酸	(1/0.10)	88.6			
6-5	PAA/リンゴ酸	(1/0.025)	87.2			
6-6	PAA/酒石酸	(1/0.15)	89.9			
6-7	PAA/酒石酸	(1/0.03)	88.5			
6-8	PAA/グルコン酸	(1/0.04)	87.2			
6-9	PEI/クエン酸	(1/0.02)	87.5	6-2	PEI 単独	79.5
6-10	PEI/リンゴ酸	(1/0.03)	87.0			
6-11	P(AA/DA)/酒石酸	(1/0.06)	86.8	6-3	P(AA/DA) 単独	81.3
6-12	PAA/メタリン酸	(1/0.15)	88.7			
6-13	PAA/オルトリノ酸	(1/0.05)	89.3			
6-14	PAA/ピロリン酸	(1/0.0375)	88.1			
6-15	PEI/メタリン酸	(1/0.15)	87.3			
6-16	PEI/オルトリノ酸	(1/0.05)	87.7			
6-17	PEI/ピロリン酸	(1/0.0375)	87.2			

【0089】表7中のPAA、PEIおよびP(AA/DA)は、実施例1で用いたものと同じである。

【0090】表7に示した結果から明らかに本発明のポリアミン組成物を用いると、対応するポリアミン単独を用いた場合に比べて、得られる紙の白度の低下が著しく小さい。

【0091】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明によれば、極めて着色しにくいポリアミン組成物が提供された。このポリアミン組成物は、製紙工場における各種の製紙工程

剤(濾水性向上剤、紙力増強剤、サイズ剤およびその定着剤)および紙の各種表面処理剤、織維工場における各種加工剤(柔軟剤、帯電防止剤、吸湿性付与剤、接着性向上剤、染料固着剤)、プラスチック加工工場における練り込み用帯電防止剤、表面塗布型帯電防止剤、酸化防止剤、染色性改良剤および製膜工場における押出しラミネーション用のアンカーコート剤、酸化防止剤、帯電防止剤、接着性向上剤等に使用され、ポリアミン特有の着色の問題を惹起しない。

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】以下に本発明のポリアミン組成物の典型的な製造方法について述べる。本発明のポリアミン組成物は、ポリアミンの溶液または分散液にリンの酸素酸、オキシ酸またはこれらの誘導体を添加し混合することにより、あるいは溶液として滴下することにより製造される。反応溶媒としては、特に限定されないが、水またはアルコールが好ましく、水とアルコールの混合溶媒も使用できる。また、この際の反応温度は0~100℃、好

ましくは0~50℃となる範囲が適當である。リンの酸素酸、オキシ酸またはこれら誘導体が一価の酸である場合の添加量は、通常、ポリアミンの第1級、第2級および第3級アミノ基の総和の1~100モル%、好ましくは2~50モル%、より好ましくは3~30モル%であり、多価の酸である場合は、1~100モル%、好ましくは2~50モル%、より好ましくは3~30モル%をその価数で除したモル%である。而して、本発明のポリアミン組成物は水溶液、有機溶媒溶液、混合溶媒溶液あるいは分散液として得られ、前述した利用分野で使用することができる。また、固体のポリアミン組成物は上記のポリアミン組成物の溶液または分散液から溶媒を留去し、乾燥することにより得られる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 39/02	L J Y	7921-4 J		
	79/02	L Q Z	9285-4 J	
D 0 6 M 15/61				
D 2 1 H 17/56				